

分散重合における光散乱光度計の測定技術修得

第2技術室 化学計測技術班 藤 田 和 美

研修目的 分散重合系ではミクロンオーダーの単分散高分子微粒子を生成することが特徴としてあげられる。スチレンの分散重合法で作成した重合率が80%近傍のポリスチレンの高分子微粒子の透過形電子顕微鏡写真の代表的な一例を図1に示す。この写真から分散重合系では単分散の微粒子が生成しているのがわかる。次に分散重合の重合経過に伴う反応時間と重合率の関係を図2に示す。

この図はモノマーとしてスチレン、分散安定剤ポリマーとしてポリビニルピロリドン、分散媒としてエタノール、開始剤としてAIBNを用い、反応温度70℃で開始剤濃度を変化させると、濃度が低い場合は重合の初期には比較的遅く10%付近から加速され70%付近まで重合速度はほぼ一定となり、その後は減少する。このような重合挙動を解明するためには重合経過に伴う高分子微粒子の粒子径の経時変化を測定することが重要である。透過形電子顕微鏡法を用いて各々の重合率において体積平均粒子径から粒子数を求めた結果の一例を図3に示す。透過形電子顕微鏡法では重合率50%付近から観察が出来るがそれ以前の重合率では測定が不可能であった。そこで、今回の研修では分散重合系での単分散高分子微粒子の発生挙動を解明するための一つの手段として静的・動的光散乱光度計をもちい、粒子径の測定方法を確認すると共に測定技術の修得を目的とした。

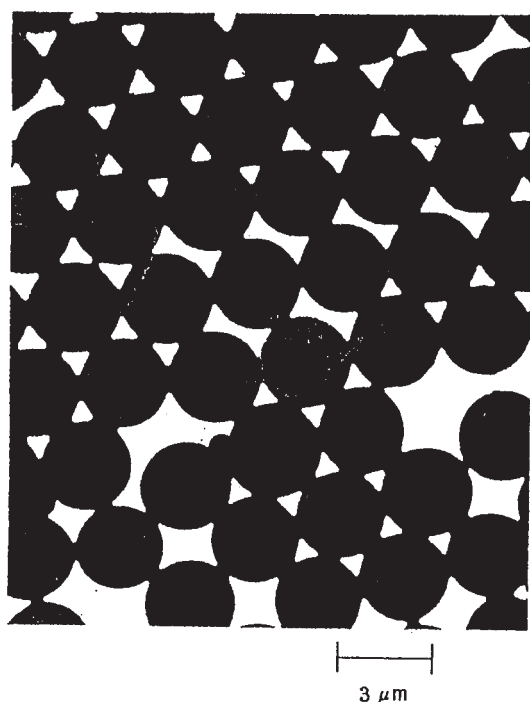


図 1 分散重合で作成した粒子の電顕写真

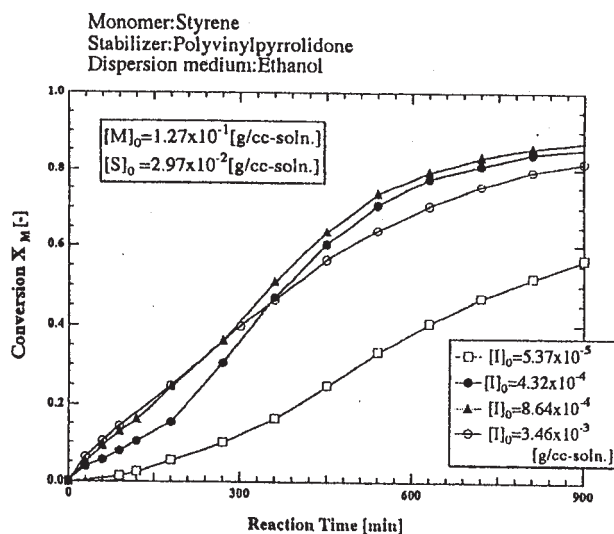


図2開始剤濃度変化に対する重合率と反応時間の関係

実験方法

測定技術修得のための実験方法としては乳化重合法で作成した比較的単分散なポリスチレンの高分子微粒子を用いて透過形電子顕微鏡測定法にてこの高分子微粒子の体積平均粒子径を測定し、これを静的・動的光散乱測定法で求めた粒子径と比較した。

乳化重合法で作成したポリスチレンの高分子微粒子を透過形電子顕微鏡写真法により粒子径を測定した所、 $0.154\mu\text{m}$ であった。

1) 静的光散乱法

静的光散乱法は溶液中に分散している微粒子にレーザ-光を照射すると重い粒子の方が軽い粒子の場合より散乱される光の強度は大きくなる。

又、散乱強度は濃度依存性および角度依存性から微粒子の分子量や分子の大きさ・形の影響を受ける。

粒子が大きいと粒子上の多数の点からの散乱が混じりあって干渉し、光は前方に強く散乱され後方への散乱は比較的小さくなる。

この原理から粒子の慣性自乗半径を求める方法が静的光散乱法である。

静的光散乱測定法には迅速角度走査型光散乱光度計を用いて、実用的な簡易測定法の一つである

(1)、(2)式で示される干渉因子法で粒子径を測定した。

$$P(\theta) = \left[\frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3} \right]^2 \quad (1)$$

$$x = \frac{2\pi dn}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

ここで、 θ は観測角、 d は粒子直径、 n は分散媒の屈折率、 λ_0 は真空中における入射光の波長である。

次に乳化重合法で作成したポリスチレン高分子微粒子の粒子径を迅速角度走査型光散乱光度計を用い、測定して得られた結果と(1)、(2)式で計算された理論曲線との比較を図4に示す。

この図の実線は、粒子直径を(2)式で $0.152\mu\text{m}$ とした場合の理論曲線であり、静的光散乱測定法で得られた粒子直径と透過形電子顕微鏡測定法で求めたそれとはよく一致している。又、粒子直径を $0.1\mu\text{m}$ 、および $0.2\mu\text{m}$ と仮定した場合の理論曲線を参考までに示した。

試料液の濾過方法の違いについてナイロン系のメンブランフィルターを用いて調べてみた。

○印は試料液を十分に希釈した後、濾過する方法と△は希釈媒体のみを濾過する方法との比較を行った。

静的光散乱測定法で得られた粒子直径は試料液の、濾過方法による違いによらず、ほとんど変化

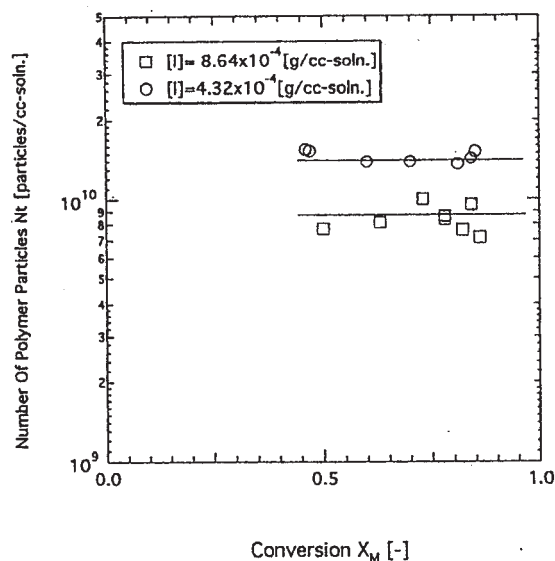


図3 電子顕微鏡で確認した生成粒子数と重合率の関係

がなかった。

2)動的光散乱法

溶液中に分散している微粒子は、通常ブラウン運動をしており、その動きは大きな粒子では遅く、小さい粒子になる程、早くなる。この原理を利用して粒子にレーザー光を照射すると、粒子からの散乱光は各々の粒子径に対応したユラギができる。このユラギを観測するのにドプラー効果と呼ばれる現象を利用し光子相関法を用いてソフトコリレーターで解析することにより、粒子径や粒子径分布を測定した。

動的光散乱法には3nm~5μmの測定範囲で使える大塚電子のDLS7000型ダイナミック光散乱光度計を用い光子相関法でソフトコリレーターとしてタイムインターバル法およびタイムドメイン法により測定した。乳化重合法で作成したポリスチレンの高分子微粒子をタイムインターバル法にて測定した結果を図5に示す。散乱強度分布から求めた粒子径は透過形電子顕微鏡測定法の場合と同様な粒子径が得られた。又、 μ/G^2 の値が0.1より小さい0.001であることからほぼ単分散とおもわれる。

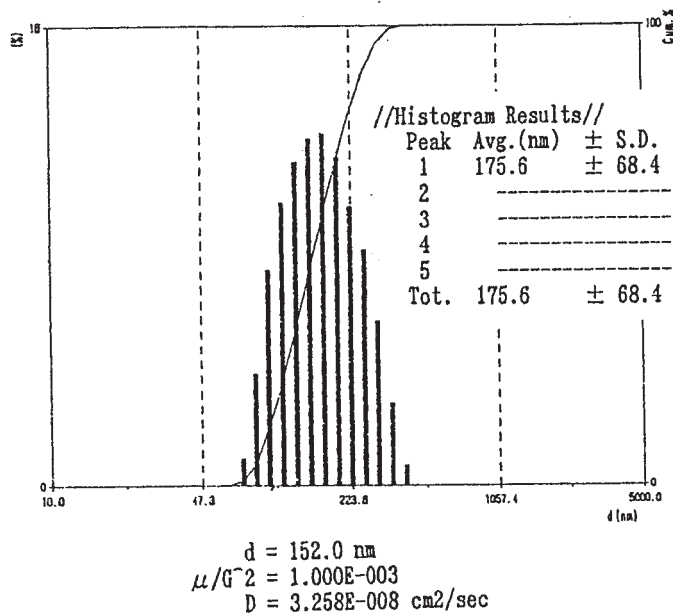


図 5 動的光散乱法による粒子径測定

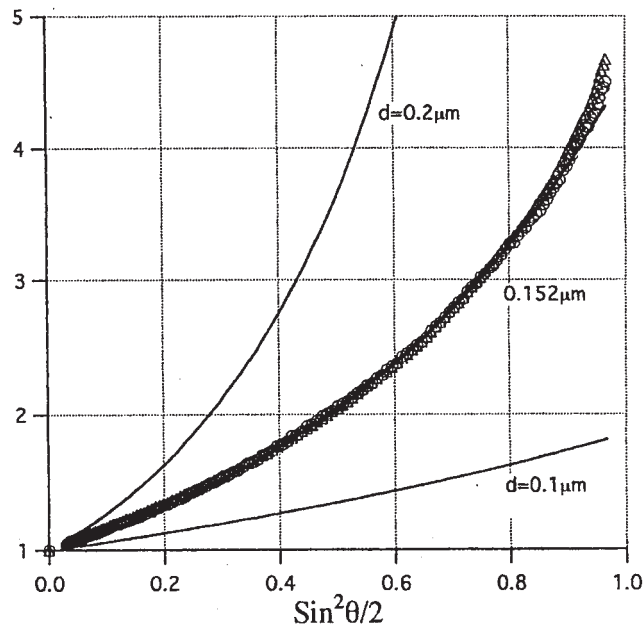


図4 分子間干渉因子と角度依存性

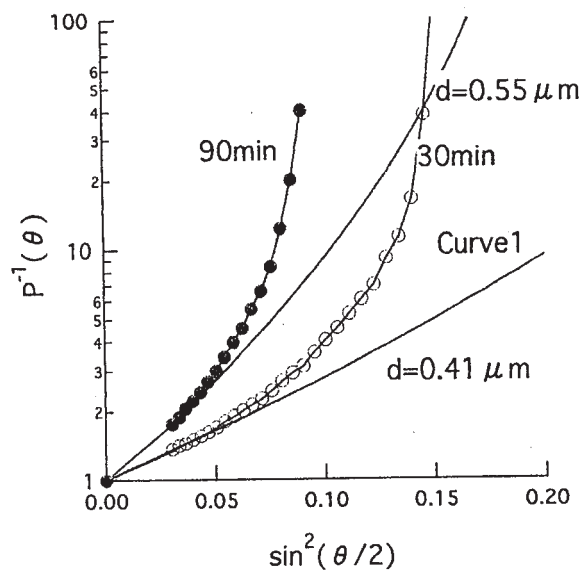


図 6 分散重合の初期における分子間干渉因子と角度依存性

これまでに得られた知見を基に分散重合系に適用し、重合初期において透過形電子顕微鏡法による粒子径の測定が不可能な部分における高分子微粒子形成の解明に応用した。まず、静的光散乱法では重合初期において測定したところ、図6のようになった。Curve1は(2)式でdを0.41μmとした場合の理論曲線である。反応時間30分、90分の場合においても実験値は観測角がごく初期の場合

を除いて理論曲線から大きく、ずれている。このことは重合初期から比較的大きな広がりを持ったクラスター状の物が生成されていると思われる挙動を示した。

次に動的光散乱法で重合経過にともなう挙動を大塚電子DLS7000型ダイナミック光散乱光度計を用いて光子相関法で角度90°にて測定した場合の重合率の増加に伴う一例を図7に示す。

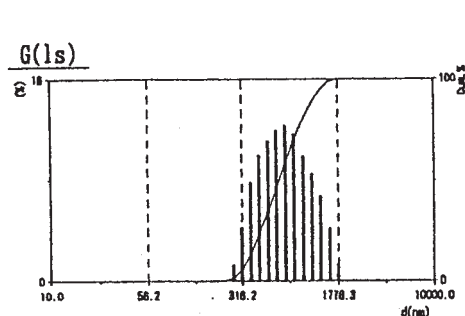
重合の初期で反応時間10分の場合では μ/G^2 の値が0.1より大きいことから比較的大きな分布を持っているように推測されるが、30分経過後では単分散と思われる値を示している。重合率の増加にともない散乱強度分布から求めた粒子径は大きくなっている。

又、重合の後期では透過形電子顕微鏡法により確認された粒子径に近い値が得られた。

結 論

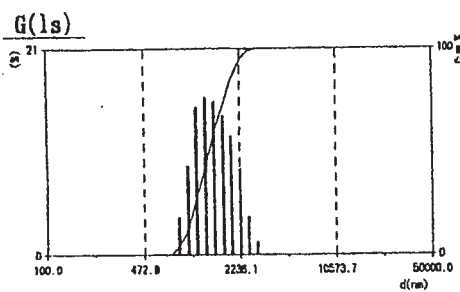
以上の実験を通して静的・動的光散乱光度計の測定方法を確立すると共に分散重合系の高分子微粒子発生挙動の解明につながる知見を得ることが出来た。

最後に、この研修にあたり深い御理解を頂きました材料化学科埜村教授に感謝申し上げます。又、静的光散乱法の実験に際し、協力頂いた第2技術室の橋谷茂雄氏にお礼申し上げます。



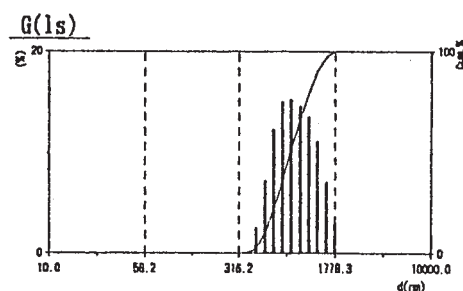
//Cumulant Results//
 diameter = 635.7 nm
 $\mu/G^2 = 1.170E-001$
 Diffusion Coefficient = 6.489E-009 cm²/sec

反応時間10分 (重合率0.5%)



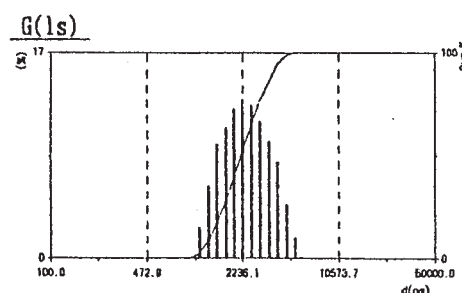
//Cumulant Results//
 diameter = 1469.6 nm
 $\mu/G^2 = 1.000E-003$
 Diffusion Coefficient = 2.807E-009 cm²/sec

反応時間150分 (重合率14.6%)



//Cumulant Results//
 diameter = 864.7 nm
 $\mu/G^2 = 1.000E-003$
 Diffusion Coefficient = 4.777E-009 cm²/sec

反応時間30分 (重合率2.0%)



//Cumulant Results//
 diameter = 2244.4 nm
 $\mu/G^2 = 1.000E-003$
 Diffusion Coefficient = 1.841E-009 cm²/sec

反応時間450分 (重合率60.0%)

図 7 反応時間と粒子径の関係